

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3307748 A1**

⑤① Int. Cl. 3:
C25 D 7/06
C 25 D 3/38
C 25 D 5/18
B 32 B 15/08

⑲ Aktenzeichen: P 33 07 748.7
⑳ Anmeldetag: 4. 3. 83
㉑ Offenlegungstag: 15. 9. 83

DE 3307748 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
05.03.82 US 355053 24.01.83 US 460630

⑦① Anmelder:
Olin Corp., 62024 East Alton, Ill., US

⑦④ Vertreter:
Kador, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klunker, H.,
Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.; Schmitt-Nilson, G., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Hirsch, P., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000
München

⑦② Erfinder:
Polan, Ned W., 06443 Madison, Conn., US; Chao,
Chung-Yao, 06518 Hamden, Conn., US

⑤④ Verfahren zum Behandeln einer Metallfolie zwecks Verbesserung ihres Haftvermögens

Ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Behandeln einer Metallfolie (14), um diese besser geeignet zu machen für die Verbindung mit einem Substrat, sind gekennzeichnet durch das Eintauchen der Metallfolie (14) in eine elektrolytische Zelle (10), die eine Kupfer enthaltende Elektrolytlösung (16) enthält, und durch das Einspeisen eines Stroms mit regelmäßig wiederkehrenden Impulsen, wobei der Strom vorzugsweise nur in eine Richtung in die Zelle fließt. Der Strom bewirkt, daß sich auf wenigstens einer Fläche der Metallfolie (14) bei einer ersten Stromdichte eine Dendritschicht aus Kupfer bildet, während die Schicht bei einer zweiten Stromdichte mit der Folie verbunden wird. Das Verfahren und die Vorrichtung eignen sich besonders gut für die Behandlung von Kupferfolien. (33 07 748)

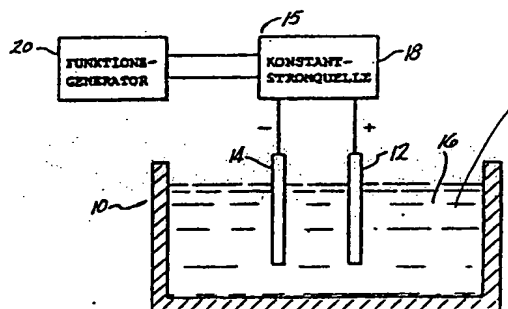


FIG. 1

OLIN CORPORATION

427 North Shamrock Street, East Alton
Illinois 62024, U.S.A.

u.Z.: K 20 132S/6sw

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Behandeln einer Metallfolie zwecks Verbesserung ihres Haftvermögens an einem Substrat, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
- Bereitstellen einer elektrolytischen Zelle (10) mit einer eine Metallkonzentration enthaltenden Badlösung (16) und einer Anode (15),
 - Eintauchen der Folie (14) als Kathode in die Lösung (16),
 - Bereitstellen eines einen von Null verschiedenen Grundwert aufweisenden kathodischen Stroms, der eine vorgegebene Frequenz und eine vorgegebene Wellenform mit sich wiederholenden Impulsen aufweist, wobei jeder Impuls einen ersten Abschnitt mit einer ersten Stromdichte während einer ersten Zeitdauer und einen Grundabschnitt mit einer zweiten Stromdichte während einer zweiten Zeitdauer aufweist, wobei die erste Stromdichte wesentlich größer ist als die zweite Stromdichte, und

1

- Einspeisen des Stroms in die Zelle (10) und Beaufschlagen der Folie (14) mit mehreren Stromimpulsen, wobei die erste Stromdicke jedes Impulses für weniger als etwa 0,1 Sek. eingespeist wird, wodurch sich aus der Lösung Metall auf der Folie als ein feiner, dendritischer Überzug mit verbesserter Abschälfestigkeit, verbesserter Festigkeit gegenüber Abnutzung und mechanischer Spannung sowie verbessertem Pulvertransferverhalten niederschlägt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Einspeisen des Stroms dadurch gekennzeichnet ist, daß die Folie (14) mit mehreren Stromimpulsen beaufschlagt wird, deren erste Stromdicke jeweils weniger als etwa 0,04 Sek. anhält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie (14) mit mehr als 10 Stromimpulsen beaufschlagt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie (14) mit wenigstens 25 Stromimpulsen beaufschlagt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zum Bereitstellen der elektrolytischen Zelle eine Badlösung (16) bereitgestellt wird, die eine Kupferkonzentration von etwa 10 g/l bis etwa 60 g/l und eine Schwefelsäurekonzentration von etwa 10 g/l bis etwa 100 g/l aufweist, und daß die Badlösung (16) etwa auf Zimmertemperatur gehalten wird, wodurch das aus der Lösung (16) auf die Folie (14) niederschlagene Metall Kupfer enthält.

1

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Strom mit der ersten Stromdichte, die größer als die Grenzstromdichte ist, und der zweiten Stromdichte, die kleiner als die Grenzstromdichte ist, eingespeist wird.

10

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Strom eingespeist wird, dessen erste Stromdichte in dem Bereich von etwa 150 mA/cm^2 bis etwa 300 mA/cm^2 liegt, während die zweite Stromdichte in dem Bereich von etwa 10 mA/cm^2 bis etwa 40 mA/cm^2 liegt.

15

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Strom eingespeist wird, dessen Frequenz in dem Bereich von etwa 4 Hz bis etwa 1000 Hz liegt.

20

9. Produkt, welches nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 hergestellt ist.

25

10. Vorrichtung zum Behandeln einer Metallfolie zwecks Verbesserung ihres Haftvermögens an einem Substrat, gekennzeichnet durch folgende Merkmale:

30

- eine Vorrichtung (10), die eine Metallkonzentration enthaltende Badlösung (16) enthält,

- eine Anode (12) und eine Kathode (14), die in die Lösung eingetaucht sind,

35

- die Metallfolie ist Bestandteil der Kathode (14),

- eine Einrichtung zum Bereitstellen eines einen von Null verschiedenen Grundwert aufweisenden kathodischen

5

15

30

35

1

Verfahren zum Behandeln einer Metallfolie zwecks Ver-
besserung ihres Haftvermögens

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren
und eine Vorrichtung zum Behandeln einer Fläche eines Flach-
stückes oder einer Folie aus Metall, um dessen bzw. deren
Fähigkeit zu erhöhen, an einem Substratmaterial zu
haften. Insbesondere wird eine Fläche eines Kupferflach-
stückes oder einer Kupferfolie behandelt, um deren Haf-
tungsvermögen auf einem Harzsubstrat zu verbessern.

15

Gedruckte Schaltungen werden in großem Umfang in den
verschiedensten elektronischen Geräten verwendet; bei-
spielsweise in Radios, Fernsehgeräten, elektronischen
Rechnern und dgl. Bei der Herstellung gedruckter
Schaltungen verwendet man bevorzugt Kupfer, das zu
einer Folie verarbeitet wurde, da Kupfer eine große
elektrische Leitfähigkeit aufweist. Wenn die Kupfer-
folie sorgfältig hergestellt wird und nur sehr geringe
Verunreinigungen durch andere Elemente enthält, ist die
elektrische Leitfähigkeit in dem gesamten Bereich der
elektrischen Verbindung zwischen zwei Punkten äußerst
gleichförmig.

25

Bei der Herstellung gedruckter Schaltungen wird übli-
cherweise eine Metallfolie mit einem Substratmaterial,
bei dem es sich im allgemeinen um ein synthetisches
Polymermaterial handelt, mittels eines Klebers verbun-
den, woraufhin die Verbundplatte in einem Säurebad ge-
ätzt wird, um die gewünschte Schaltung zu erhalten. Da
die Metallfolie jedoch nur schwach an dem Substrat
haftet, wurden in der Vergangenheit beträchtliche An-
strengungen unternommen, die Metallfolie so zu behan-
deln, daß ihre Verbindungsstärke mit dem Substrat

35

1

erhöht wird. Als Ergebnis dieser Bemühungen wurden verschiedene Behandlungsverfahren entwickelt, die zur
5 Bildung einer aufgerauhten Oberfläche wenigstens einer Seite der Metallfolie führen. Handelt es sich bei der Metallfolie um eine Kupferfolie, so handelt es sich bei diesem Verfahren im allgemeinen um das Elektroplattieren einer dendritischen Kupferschicht auf der Fläche, so
10 daß beim Überziehen mit einem härtbaren Kunststoffmaterial die behandelte Oberfläche eine zähe Verbindung bildet, in erster Linie eine mechanische Verbindung.

Bei einem herkömmlichen Verfahren zum Verbessern der Bindungsstärke sind mehrere Galvanisierschritte vorgesehen. Bei dem einen Verfahrensschritt wird durch
15 elektrolytische Abscheidung auf einer Seite einer Metallfolie eine Kupferschicht aus knötchenförmigem Pulver gebildet, die vornehmlich aus Kupfer- oder Kupferoxidpartikeln besteht. Die Partikel bilden sich
20 zu zufälligen Knötchentrauben aus, die die Größe der Oberfläche der Folie erhöhen. Nach dem Aufbringen der Knötchenschicht wird in einem zweiten Galvanisierungsschritt wenigstens eine Sperrschicht aus Kupfer oder
25 einem anderen Metall aufgebracht, z.B. aus Nickel, Kobalt oder Chrom, das keine knötchenförmige Struktur hat, sondern sich statt dessen an die Gestalt der ersten Schicht anpaßt, um dadurch eine aufgerauhte Oberfläche zu erhalten, während gleichzeitig das
30 Pulverabgabeverhalten der Knötchen-Kupferschicht verringert wird. Diese Sperrschicht dient als Schutzüberzug, damit der Aufbau der Oberflächenvorsprünge intakt bleibt. Typische Verfahren dieser Art sind in den
US-Patentschriften 3 293 109, 3 857 681 und 3 918 926
35 sowie in dem US-Reissue-Patent 30 180 sowie in den GB-Patentschriften 1 211 494 und 1 349 696 beschrieben.

1

Bei einigen der mehrere Galvanisierschritte umfassenden Verfahren erfolgt nach der Bildung der Schutzschicht eine weitere elektrochemische Behandlung. In einem dieser Fälle erfolgt eine elektrische Behandlung unter Verwendung eines Metallionen enthaltenden Elektrolyts unter solchen Bedingungen, daß auf der Oberfläche, deren Bindungsstärke weiter erhöht werden soll, eine dritte mikrokristalline Schicht auf elektrolytischem Wege niedergeschlagen wird. Gemäß einer anderen Art von Behandlung wird zwischen der behandelten Metallfolie und dem Substratmaterial auf elektrolytischem Wege eine Metallbarriere gebildet. Diese Metallbarriere soll jegliche Wechselwirkung zwischen dem Substrat und der darunterliegenden, behandelten Metallfolie während des Laminiervorgangs verhindern. Es ist aus dem Stand der Technik bekannt, diese Metallschichten aus Materialien zu bilden wie Zink, Indium, Nickel, Zinn, Kobalt, Messing, Bronze, zusammen aufgebrachtem Zinn und Zink, Chrom, Aluminium, Cadmium, Cadmiumlegierungen von Zinn, Zink oder Kupfer und phosphorhaltigem Nickel. Beispiele derartiger Verfahren sind in den US-Patentschriften 3 585 010, 3 857 681, 3 918 926, 4 049 481, 4 061 837 und 4 082 591, sowie in dem US-Reissue-Patent 30 180 sowie in den GB-Patentschriften 2 073 778A und 2 073 779A beschrieben. Einige dieser bekannten Verfahren machen es erforderlich, daß die verschiedenen Verfahrensschritte entweder in separaten Behältern als Teil eines seriellen Verfahrens oder in einem Behälter durchgeführt werden, wobei die Lösung zwischen den einzelnen Verfahrensschritten abgelassen wird. Dadurch, daß entweder mehrere Behälter notwendig sind, oder daß man die Lösung zwischen den einzelnen Schritten ablassen muß, werden diese Verfahren uneffizient und kompliziert.

35

In einigen der bekannten Verfahren wird von einer sich

1

ändernden Stromdichte Gebrauch gemacht. Die US-PS
3 293 109 beispielsweise schlägt vor, mit einer hohen
5 Stromdichte eine dendritische Schicht niederzuschlagen.
Nach dem Niederschlagen der dendritischen Schicht wird
mit einer geringeren Stromdichte die Schutzschicht auf-
gebracht. Die behandelte Fläche wird einmal der hohen
Stromdichte und einmal der niedrigen Stromdichte ausge-
10 setzt. In diesem Sinne handelt es sich bei den herkömm-
lichen Behandlungsverfahren um Einzyklus-Behandlungen.

Es ist weiterhin aus dem Stand der Technik bekannt, be-
handelte Metallfolien dadurch zu bilden, daß auf eine
15 sich drehende Trommel eine Kupferfolie bei einer ersten
Stromdichte galvanisch niedergeschlagen wird, um an-
schließend mit einer zweiten Stromdichte eine dendritische
Struktur auf der Folie zu bilden, während sich die
Folie noch auf der Trommel befindet. Außerdem ist es
20 bekannt, auf einer solchen dendritischen Schicht dadurch eine
Sperrschicht zu bilden, daß die auf der Trommel befind-
liche Metallfolie mit einer dritten Stromdichte beauf-
schlagt wird. Diese Art von Behandlung einer Metall-
folie ist in den US-Patentschriften 3 674 656 und
25 3 799 847 sowie in den GB-Patentschriften 1 543 301
und 1 548 550 beschrieben.

Obschon diese mehrere Galvanisierschritte umfassenden
Verfahren eine Folie mit einer äußeren dendritischen
30 Fläche versehen können, haftet ihnen dennoch der Nach-
teil an, daß zwischen den Schritten eine kritische
Steuerung und Regelung notwendig ist. Es ist nicht nur
für jeden Schritt eine sorgfältige Überwachung not-
wendig, sondern es müssen auch die Prozeßvariablen für
35 jeden Schritt, beispielsweise die Badzusammensetzung,
die Stromdichte, die Badtemperatur usw. mit denen der
anderen Schritte sorgfältig koordiniert werden. Wird

1

beispielsweise ein zwei Schritte umfassendes Verfahren
angewendet, bei dem im zweiten Schritt die Badzusammen-
5 setzung geändert wird, so ist eine strenge Koordination
zwischen der Badzusammensetzung und den anderen Variab-
len einerseits und der Zusammensetzung des neuen Bades
im zweiten Verfahrensschritt andererseits notwendig.
Diese Steuerungs- und Koordinationserfordernisse stehen
10 einem einfachen Verfahren entgegen. Selbst bei sorg-
fältiger Steuerung dieser Prozesse ergeben sich durch
die Kompliziertheit der Verfahren häufig Probleme hin-
sichtlich der Zuverlässigkeit. Ferner bedingen die zahl-
reichen Galvanisierschritte einen großen Raum- und Aus-
15 rüstungsbedarf, so daß hierdurch zusätzliche Kosten
entstehen.

In dem Bemühen, die Verfahren zum Behandeln von Kupfer-
folien zwecks Verbesserung des Haftvermögens an einem
20 Substrat zu vereinfachen, wurden verschiedene Verfahren
entwickelt, die einen einzigen Galvanisierschritt vor-
sehen, um auf der Kupferfolie eine dendritische Schicht
zu bilden. Solche Verfahren sind in den US-Patentschrif-
ten 3 220 897, 3 227 637, 3 322 656, 3 328 275,
25 3 454 376, 3 518 168, 3 699 018 und 4 010 005 sowie in
der GB-PS 928 267 beschrieben. Jedoch machen diese
Verfahren häufig zusätzliche Behandlungsschritte, das
Rühren des Bades und eine exakte Steuerung der Elektro-
lytbadzusammensetzung, der Badtemperatur und der Strom-
30 dichte erforderlich. In der US-PS 3 322 656 beispiels-
weise ist beschrieben, daß die auf elektrolytischem
Wege gebildete Schicht anschließend mit einer Lösung
behandelt wird, welche einen Stoff enthält, der in der
Lage sein soll, mit Kupfer eine Verbindung einzugehen,
35 die geringe Löslichkeit in der Lösung besitzt. Zwei
Gruppen von Lösungsmitteln erwiesen sich als wirksam
bei der Verbesserung der Bindungsqualität. Die erste

1

Gruppe besteht aus Verbindungen, die in der Lage sind, mit Kupfersulfid, Tellurit oder Selenit zu bilden. Die zweite Gruppe besteht aus schwach sauren Lösungen von Verbindungen, die mit Kupfer ein Chromat, Molybdat, ein Tungstat oder ein Vanadat zu bilden.

10

In der US-PS 3 518 168 ist beschrieben, daß ein Kupfer-Zyanid-Bad dazu verwendet wird, auf einer Oberfläche eines sauberen Kupferblatts galvanisch Kupfer-Dendriten niederzuschlagen. Die Verwendung von Zyanidbadlösungen ist jedoch unerwünscht, weil diese Materialien giftig sind und Probleme bei der Vernichtung auftreten.

15

Ein weiterer Versuch zum Verbessern des Haftvermögens von Kupfer an einem Substrat sieht vor, auf eine Seite des Kupfers galvanisch entweder Kadmium oder Zink aufzubringen. Dieses Verfahren ist in der DE-AS 1 060 075 beschrieben. Gemäß einem anderen Versuch zum Verbessern des Haftvermögens wird ein verbessertes Kupfer-Elektroplattierverfahren zum Aufbringen auf einem Trägermaterial wie z.B. Aluminium vorgeschlagen. Das Verfahren sieht vor, die Trägeroberfläche vorzubehandeln und die Kupferfolie unter Verwendung eines Kupfer-Nitrat- oder Fluorionen enthaltenden Säure-Plattierbads bei einer einzigen Stromdichte galvanisch niederzuschlagen. Dieses Verfahren ist in der US-PS 4 169 018 beschrieben.

30

Es ist außerdem bekannt, verschiedene Arten von Strom-Wellenformen für das galvanische Niederschlagen zu verwenden. In dem Artikel "Electroplating" von Lowenheim, McGraw-Hill Book Co., 1978, S. 160 - 163, sind verschiedene Formen von Plattierströmen beschrieben. Eine Form ist als periodische Umkehr bekannt. Hierbei wird in vorbestimmten Intervallen die Richtung des Gleich-

35

1

stroms geändert, so daß für einen Teil des Zyklus
eine galvanische Niederschlagung erfolgt, während für
5 den anderen Teil des Zyklus ein Ablösevorgang erfolgt.
Je mehr das Ablösen im Vergleich zum galvanischen
Niederschlag erfolgt, desto verlustreicher ist angeb-
lich der Zyklus. Damit sich der Aufwand eines solchen
Systems lohnt, muß der durch den Umkehrzyklus insgesamt
10 verursachte Effizienzverlust kompensiert werden durch
irgendeine Verbesserung, die sich in dem Niederschlag
oder irgendeiner anderen Systemvariablen äußert. Eine
Diskussion der verschiedenen Gesichtspunkte, die bei
einem System mit periodisch umgekehrtem Strom zum
15 Plattieren von Kupfer in Betracht zu ziehen sind, fin-
det sich in dem Artikel "Periodic Reverse Current
Process in Electroplating Using Acid Copper Electro-
lytes" von J. Mann in Transactions of the Institute of
Metal Finishing, Vol. 56, 1978, S. 70 - 74.

20

Eine andere Art ist das Impulsstromplattieren. Beim
Impulsstromplattieren wird der Strom für gewisse Zeit-
abschnitte unterbrochen. Während dieser Zeitabschnitte
nimmt die Stromdichte im allgemeinen den Wert Null an.
25 Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, unter Verwen-
dung gepulsten Stroms galvanisch Kupfer niederzuschlagen.
In der DD-PS 134 785, in der GB-PS 1 529 187 und in dem
Artikel "Electroplating with Current Pulses in the
Microsecond Range" von V.A. Lamb, in "Plating", August
30 1969, S. 909 - 913 ist die Pulsstrommethode zum Galva-
nisieren von Kupfer erläutert.

Die Verwendung gepulsten Stroms beim Elektroplattieren
von Metallen hat sich bisher noch nicht mit wirtschaft-
35 lichem Erfolg durchsetzen können, in erster Linie auf-
grund der relativ niedrigen Stromstärke, die an der
Plattierzelle zur Verfügung steht. Ein Vorschlag,

Ein dem zuletzt beschriebenen Verfahren anhaftender Nachteil besteht darin, daß relativ lange knötchenförmige oder dendritische Strukturen gebildet werden. Diese relativ langen dendritischen Strukturen können während des Laminiervorgangs abbrechen und von dem Harzmaterial des Substrats eingeschlossen werden. Dieses letztgenannte Problem ist als eine mechanische Art von Fleckenbildung bekannt. Die bei diesem Verfahren entstehenden relativ langen dendritischen Strukturen haben auch negative Einflüsse im Hinblick auf die Ätzbarkeit

1

und die Abrieb-Widerstandsfähigkeit. Die nach diesem bekannten Verfahren erzeugten dendritischen Strukturen können sich weit in das Substratmaterial hineinstrecken, was zu langen Ätzzeiten und stark ausgebildeten Unterschneidungen führt, welche die Dimensionsgenauigkeit des Ätzvorgangs herabsetzen.

5

10

Die hier beschriebene Erfindung zielt ab auf einen elektrochemischen Einzelschrittprozeß sowie auf eine Vorrichtung zum Behandeln des Metalls derart, daß dessen Haftvermögen an einem Substrat, insbesondere an einem nichtmetallischen Substrat, verbessert wird.

15

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelte Metall zeichnet sich durch eine sehr gute Widerstandsfähigkeit bezüglich Beanspruchung und Verschleiß aus, d.h. bezüglich mechanischer Beeinträchtigung, und es besitzt eine verbesserte Abschäl-Widerstandskraft sowie ein verbessertes Pulver-Transferverhalten, da auf der Metallfläche besser strukturierte Dendriten gebildet sind. Darüber hinaus läßt sich das hier beschriebene Verfahren rascher, einfacher und mit weniger Energieaufwand durchführen als bekannte Verfahren.

20

25

Die Erfindung schafft ein elektrochemisches Verfahren sowie eine Vorrichtung zum Behandeln eines Kupferflachstückes oder einer Kupferfolie zur Schaffung einer haftfähigen, knötchenförmigen oder dendritischen Oberflächenstruktur, die es ermöglicht, das Flachstück bzw. die Folie fest mit einem nichtmetallischen Substrat zu verbinden, wobei Gebrauch gemacht wird von einem in mehreren Zyklen schwankenden Strom, um gleichzeitig in einem einzigen Vorgang die dendritische Oberflächenstruktur zu bilden und sie mit dem darunterliegenden Kupferflachstück oder der Kupferfolie zu verbinden. Der schwankende Strom fließt vorzugsweise nur in eine Richtung und weist regelmäßig

30

35

6

10

15

20

25

30

35

1

Es hat sich gezeigt, daß durch Anwendung des effizienteren und einfacheren erfindungsgemäßen Verfahrens eine Verbundplatte gebildet werden kann, deren Abschälfestigkeit ebenso groß oder noch größer ist als die nach den herkömmlichen Verfahren hergestellten Platten. Die "Abschälfestigkeit" ist ein üblicherweise verwendeter Begriff für die Stärke der Bindung zwischen der Folie und dem nichtmetallischen Substrat.

10

Es ist also ein Ziel der Erfindung, ein verbessertes Verfahren und eine Vorrichtung zum Behandeln eines Metallflachstückes oder einer Metallfolie anzugeben.

15

Weiterhin soll durch die Erfindung ein Verfahren und eine Vorrichtung der genannten Art geschaffen werden, durch das bzw. durch die das Haftvermögen eines Flachstücks oder einer Folie an einem nichtmetallischen Substrat verbessert wird.

20

Die Erfindung soll weiterhin ein verbessertes Verfahren und eine verbesserte Vorrichtung der genannten Art schaffen, mit dem bzw. mit der das Flachstück oder die Folie rascher, bequemer und mit weniger Energieaufwand behandelt werden kann.

25

Das Verfahren und die Vorrichtung sollen gekennzeichnet sein durch einen einzigen elektrochemischen Verfahrensschritt zur Bildung einer dendritischen Schicht und zum Verbinden dieser Schicht mit einem Metallflachstück oder einer Metallfolie.

30

Die Erfindung zielt weiterhin ab auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Bildung einer relativ feinen Dendritstruktur auf einem Metallflachstück oder einer Metallfolie, um dadurch dem Flachstück bzw. der Folie eine verbesserte

35

Abschälfestigkeit, Verschleißfestigkeit und Widerstandsfähigkeit bezüglich mechanischer Fleckenbildung zu verleihen.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

- 10 Fig. 1 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung,
- Fig. 2 eine Darstellung einer Stromwellenform, von der die Erfindung Gebrauch macht,
- 15 Fig. 3 eine Darstellung einer anderen Stromwellenform, von der die Erfindung Gebrauch macht,
- Fig. 4 eine Darstellung einer noch anderen Stromwellenform, von der die Erfindung Gebrauch macht,
- 20 Fig. 5 eine schematische Darstellung einer alternativen Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, und
- 25 Fig. 6 eine graphische Darstellung, die den Pulverübertragungsverlauf der erfindungsgemäß behandelten Kupferfolie als Funktion der Frequenz darstellt.
- 30

Die Erfindung schafft also ein Verfahren und eine Vorrichtung zum elektrolytischen Behandeln eines Metallflachstücks oder einer Metallfolie zum Verbessern des Haftvermögens des Metallflachstücks oder der Metallfolie an einem Substrat, insbesondere an einem nichtmetallischen Substrat. Obschon Vorrichtung und Verfahren bei vielen Metallen oder Legierungen anwendbar sind, eignet sich die Erfindung

1

speziell zum Behandeln eines Flachstücks oder einer Folie aus Kupfer oder Kupferlegierungen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung lassen sich laminierte Platten mit höherer Abschälfestigkeit herstellen, die sich besonders gut für gedruckte Schaltungen eignen.

5

10

Gemäß Fig. 1 enthält die erfindungsgemäße Vorrichtung eine elektrolytische Zelle 10 mit einer Anode 12, einer Kathode 14 und einer Elektrolytbadlösung 16.

15

Die Anode 12 und die Kathode 14 sind an ein System 15 angeschlossen, durch das ein Strom mit einer gewünschten Wellenform eingespeist wird.

20

Die Kathode 14 enthält ein Flachstück oder eine Folie, auf der eine Dendritschicht aus Kupferpartikeln niedergeschlagen werden soll. Das Flachstück oder die Folie

25

ist sehr dünn und besteht vorzugsweise aus für gedruckte Schaltungen bestimmtem Kupfer. Das Flachstück oder die Folie (im folgenden nur noch als Folie bezeichnet) kann in an sich bekannter Weise auf einer mechanischen Trommel festgehalten werden und durch einen beliebig ausgebildeten und an sich bekannten Ziehmechanismus durch die Lösung gezogen werden. Die mechanische

30

Trommel unterstützt das Ziehen der Folie durch die Lösung. Das Flachstück oder die Folie ist vorzugsweise von der mechanischen Trommel elektrisch isoliert und nicht mit der Trommel fest verbunden. Anstatt auf einer Trommel mit Ziehmechanismus kann die Folie an einem Zwischenträger befestigt werden, beispielsweise an einem Streifen aus Aluminium, Kupfer, Eisen, Nickel oder irgendeinem anderen elektrisch

35

leitenden Metall, und durch irgendeine Einrichtung in die Lösung 16 eingetaucht werden. Schließlich wird die Folie von dem Träger entfernt, nachdem die dendritische Schicht niedergeschlagen wurde. Sollen beide Seiten

5

10

15

35

1

100 g/l für eine Lösung bei etwa Zimmertemperatur.

5

10

15

Die Kupfer- und die Schwefelsäurekonzentration sind also abhängig von der Temperatur der Badlösung. Falls erwünscht, kann die Zelle 10 mit einer herkömmlichen Einrichtung ausgestattet sein, die die Temperatur der Badlösung auf einem gewünschten Wert hält. Die oben erwähnte Kupfer- und die Schwefelsäurekonzentration können eingestellt werden, wenn die Lösung 16 auf einer anderen Temperatur als Zimmertemperatur gehalten wird. Bei höheren Temperaturen könnte die Konzentration von Kupfer in dem Maße proportional größer sein, wie die Löslichkeitsgrenze mit der Temperatur ansteigt.

20

25

30

35

Das Stromspeisesystem 15 enthält vorzugsweise eine Konstant-Gleichstromquelle 18 und einen Funktionsgenerator 20. Der Funktionsgenerator 20 liefert den in die Zelle 10 einzuspeisenden Strom mit einer gewünschten Wellenform. Der in die Zelle 10 einzuspeisende Strom ist vorzugsweise ein nicht-unterbrochener, mehrzyklischer, schwankender Strom, der einen kathodischen Abschnitt aufweist, und der eine erste und eine zweite Stromdichte besitzt, die beide eine größere Amplitude als Null haben, wobei der Strom nur in eine Richtung fließt. Wie in den Fig. 2 bis 4 dargestellt ist, handelt es sich bei dem eingespeisten Strom um einen kathodischen Strom mit von Null verschiedenem Grundanteil, wobei die zweite Stromdichte auch die Grundstromdichte ist. Solange der Stromverlauf einen kathodischen Abschnitt mit einer ersten und einer zweiten Stromdichte, deren Amplitude größer als Null ist, aufweist, kann eine beliebige Stromwellenform verwendet werden, beispielsweise die in Fig. 2 dargestellte Rechteckform, die in Fig. 3 gezeigte Dreiecksform oder die in Fig. 4 dargestellte Sinusform. Die Konstantstromquelle und der

1

Funktionsgenerator 20 können jeweils eine in an sich be-
 5 kannter Weise ausgebildete Konstantstromquelle bzw.
 einen bekannten Funktionsgenerator enthalten.

Der in die Zelle 10 eingespeiste Strom besitzt also vor-
 zugsweise einen kathodischen Abschnitt mit einer Strom-
 dichte, die in jedem Zyklus des Stroms während einer
 10 ersten Zeitdauer t_1 eine erste Amplitude und während
 einer zweiten Zeitdauer t_2 eine zweite Amplitude auf-
 weist. Der eingespeiste Strom fließt vorzugsweise nur
 in eine Richtung, so daß während der elektrochemischen
 Behandlung nur eine galvanische Niederschlagung erfolgt.

15

Die zur Erzeugung einer gewünschten dendritischen Schicht
 benötigte Stromdichte hängt von der Konzentration und
 der Betriebstemperatur der Badlösung 16 ab. Die erste
 Amplitude der Stromdichte sollte über der Amplitude
 20 der Grenzstromdichte liegen, während die zweite Ampli-
 tude der Stromdichte vorzugsweise unterhalb der Ampli-
 tude der Grenzstromdichte liegt. Die Grenzstromdichte
 kann definiert werden als die maximale Stromdichte,
 bei der entladbare Metallteilchen, in diesem Fall
 25 Kupferionen, von der Oberfläche der Metallfolie im wesent-
 lichen verschwunden sind. Bei Ansteigen der Lösungstemp-
 eratur müßte die für das erfindungsgemäße Verfahren
 verwendete Stromdichte entsprechend erhöht werden. Wenn
 die Kupferkonzentration herabgesetzt würde, oder wenn
 30 die Konzentration der Schwefelsäure erhöht würde, würde
 sich die benötigte Stromdichte verringern.

Bei einer (was hier und im folgenden im wesentlichen
 oder etwa Zimmertemperatur umfassen soll) Zimmertem-
 peratur aufweisenden Badlösung mit den oben angege-
 benen Kupfer- und Schwefelsäurekonzentrationen be-
 sitzt der Strom einen kathodischen Abschnitt mit einer
 ersten Stromdichte einer Amplitude von etwa 55 Milli-
 ampère/cm² (mA/cm²) bis etwa 350 mA/cm²

1

und einer zweiten Stromdichte mit einer Amplitude von etwa 5 mA/cm² bis etwa 50 mA/cm². In einer bevorzugten Ausführungsform besitzt der Strom eine erste Stromdichte von etwa 150 mA/cm² bis etwa 300 mA/cm² und eine zweite Stromdichte von etwa 10 mA/cm² bis etwa 40 mA/cm². Bei der ersten Stromdichte werden Kupferpartikel aus der Lösung auf der Oberfläche der Kathode niedergeschlagen, um eine dendritische Schicht zu bilden. Bei der zweiten Stromdichte wird bewirkt, daß die Dendriten an der Oberfläche der Kupferfolie haften. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden während einer Reihe von Stromzyklen die Dendriten auf der Oberfläche der Kupferfolie niedergeschlagen und dazu gebracht, an der Oberfläche der Kupferfolie zu haften.

Durch Aufbringen einer Dendrutschicht aus Kupferpartikeln auf der Oberfläche einer auf ein Substrat aufzulaminierenden Kupferfolie wird das Haftvermögen der Oberfläche an dem Substrat vergrößert. Der Grund hierfür liegt darin, daß die die Dendrutschicht bildenden Partikel gekennzeichnet sind durch stark unregelmäßige, knopfartige Vorsprünge, die nicht nur die Größe der freiliegenden Oberfläche erhöhen, um dadurch das Haftvermögen zu verbessern, sondern außerdem die für das Haftvermögen maßgeblichen mechanischen Eigenschaften verbessern.

30

Das Einspeisen des Stroms in die Zelle 10 erfolgt vorzugsweise bei einer geeigneten Frequenz während einer als Niederschlagszeit bekannten geeigneten Zeit. Die Frequenz des Stroms bestimmt die Anzahl von Impulsen, denen die Kupferfolie während eines gegebenen Zeitraums ausgesetzt wird. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß sowohl die Frequenz als auch die Nieder-

35

1

schlagungszeit abhängen von der Kupferkonzentration und
der Schwefelsäurekonzentration in der Lösung 16 sowie
5 von der Temperatur der Lösung 16. Die verwendete Strom-
frequenz sollte ausreichend sein, um die Dendriten
sowohl zu bilden als auch zu binden, die Frequenz sollte
jedoch nicht so hoch sein, daß der eingespeiste Strom
praktisch zu einem geradlinigen Gleichstrom wird. Für
10 die oben erwähnte Kupfersulfat-Schwefelsäure-Lösung bei
Raumtemperatur liegt die Frequenz im Bereich von etwa 1 Hz bis
etwa 10.000 Hz, vorzugsweise im Bereich von etwa 4 Hz bis etwa
1.000 Hz, besonders bevorzugt im Bereich von etwa 12 Hz bis
etwa 300 Hz.

15

Die Niederschlagungszeit, die von der Lösungskonzentra-
tion und der Lösungstemperatur abhängt, hängt außerdem
von der Größe der Stromdichte ab. Je geringer die Strom-
dichte ist, desto mehr Zeit wird benötigt, ausreichend
20 viel Kupfer auf der Folie zur Bildung der gewünschten
Dendritstruktur niederzuschlagen. Die Niederschlagungs-
zeit sollte größer sein als die Zeit, bei der nicht ge-
nug Kupfer niedergeschlagen würde, jedoch kleiner sein
als die Zeit, bei der zuviel Kupfer niederschlägt und
25 lange Dendriten bildet, die zum Abbrechen neigen.
Für die oben angegebenen Lösungskonzentrationen bei
Zimmertemperatur und die ebenfalls oben angegebenen
Bereiche der Stromdichte sollte die Niederschlagungszeit
im Bereich von etwa 2 bis etwa 60 Sek., vorzugsweise im Be-
reich von etwa 5 bis etwa 30 Sek. liegen.

30

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
ist es wünschenswert, die Folie der ersten Stromdichte
während relativ kurzer Zeiträume auszusetzen. Die Zeit-
dauer t_1 , während der die Folie der ersten oder höheren
35 Stromdichte ausgesetzt wird, sollte weniger als 0,125
Sek. betragen, vorzugsweise weniger als etwa 0,1 Sek. Um

1

eine behandelte Metallfolie mit verbesserter Verschleißfestigkeit und höherer Zugfestigkeit, besserer Abschälfestigkeit und besserem Pulvertransferverhalten zu erhalten, gibt es offenbar einen kritischen Bereich bezüglich der Zeit t_1 der ersten Stromdichte und der Frequenz des Stroms. Bei dem am meisten bevorzugten Ausführungsbeispiel sollte die Zeit t_1 der ersten Stromdichte weniger als etwa 0,04 Sek. betragen. Die Anzahl von Zyklen oder Impulsen, denen die Folie ausgesetzt wird, sollte größer als 10 sein, z.B. 11 Impulse oder mehr. Vorzugsweise wird die Folie mit wenigstens 25 Impulsen beaufschlagt. Wenn man auf diese Weise die Dendritstrukturen bildet, kann man unerwünschte Säulenstrukturen vermeiden und feinere Strukturen erhalten. Es wird angenommen, daß durch das hier vorgeschlagene Verfahren am Anfang mehr Keimstellen auftreten und daß die Dendrite bei jedem Impuls neu keimen.

20

Anstelle des in Fig. 1 dargestellten Stromspeisesystems 15 kann zur Niederschlagung mehrerer Dendritstrukturen auf einer Metallfolienfläche ein Spannungssteuersystem verwendet werden. Fig. 5 zeigt ein geeignetes Spannungssteuersystem. Es enthält eine Konstantspannungsquelle 28 und einen Funktionsgenerator 30. Der Funktionsgenerator 30 liefert die Spannung mit einer gewünschten Wellenform. Die verwendete Spannungswellenform sollte in der Lage sein, einen Strom zu erzeugen, dessen Verlauf regelmäßig wiederkehrende Impulse, eine gewünschte Frequenz und einen kathodischen Abschnitt mit einer ersten Stromdichte, deren erste Amplitude größer als Null ist, und einer zweiten Stromdichte, deren zweite Amplitude kleiner als die erste Amplitude, jedoch größer als Null ist, aufweist. Spannung und Strom werden in der oben erläuterten Weise an die Zelle 10' gelegt. Die Zelle 10' besitzt eine Anode 12, eine

35

1

Kathode 14 und eine Badlösung 16, wie es oben beschrieben wurde.

5

Die an der Zelle 10' angelegte Spannung kann irgendeine geeignete Wellenform aufweisen, beispielsweise eine Rechteckform, eine Dreiecksform, eine Sinusform usw. Die Konstantspannungsquelle 28 und der Funktionsgenerator 30 können jeweils in an sich bekannter Weise ausgebildet sein. Das Spannungssteuersystem 25 führt praktisch zu demselben Ergebnis wie das Stromspeisesystem 15.

10

15

Das Verfahren zum Behandeln der Metallfolie zur Verbesserung deren Haftvermögens an einem Substrat sieht vor, die zu behandelnde Metallfolie in einer elektrolytischen Zelle anzuordnen, die eine Anode und eine Kupfer enthaltende Elektrolytbadlösung enthält. Die Folie bildet die Kathode der elektrolytischen Zelle.

20

An die Zelle wird vorzugsweise in einer einzigen Richtung ein ununterbrochener, mehrere Zyklen aufweisender schwankender Strom gelegt, der einen kathodischen Abschnitt mit einer ersten und einer zweiten Stromdichte aufweist, deren Größe den Wert Null übersteigt, wobei

25

die Wellenform des Stroms regelmäßig wiederkehrende Impulse besitzt. Der schwankende Strom wird während einer Zeit eingespeist, die ausreicht, um Kupfer aus der Badlösung auf wenigstens einer Fläche der Kupferfolie niederzuschlagen. Das niedergeschlagene Kupfer

30

bildet sich in Form mehrerer Dendrite, die fest mit der Folienoberfläche verbunden sind. Vorzugsweise besitzen die Dendrite an einem Ende relativ große, knopfähnliche Vorsprünge. Nach diesem galvanischen Niederschlagen wird die behandelte Kupferfolie entfernt

35

und mit einer geeigneten Flüssigkeit, z.B. Wasser, gespült.

1

Die behandelte Folie kann auf ein Substrat auflaminiert werden, wobei von bekannten Verbindungsverfahren Gebrauch gemacht wird, beispielsweise von Druck- und Wärmebehandlung. Das Substrat, mit dem die Folie zu verbinden ist, richtet sich nach dem Verwendungszweck und den Einsatzbedingungen der laminierten Platte. Besonders geeignete Substratmaterialien, die die Laminatplatte für den Gebrauch als gedruckte Schaltung geeignet machen, enthalten epoxyharzimprägnierte FIBERGLAS-Träger, epoxyimprägniertes Papier, phenolharzimprägniertes Papier und dgl. Das Substrat kann auch sowohl einen flexiblen als auch einen nicht-flexiblen Träger aufweisen, beispielsweise mit Polytetrafluoräthylen imprägniertes FIBERGLAS, mit Fluorkohlenstoff imprägniertes FIBERGLAS, MYLAR und dgl. Andere flexible Substratmaterialien sind Polyimide, wie beispielsweise das von der Firma DuPont unter der Handelsbezeichnung KAPTON vertriebene Material. Wenn zum Verbinden der behandelten Folie mit einem Substrat von einer Druck- und Wärmebehandlung Gebrauch gemacht wird, sollten der Druck und die Hitze das Substratmaterial oder einen Substratüberzug veranlassen, in die durch die Dendriten gebildeten Hohlräume zu fließen, um dadurch die Bindungsstärke zu erhöhen.

Nach Wunsch kann über den Dendriten eine Schicht aus Zink, Messing, Nickel oder irgendeinem anderen geeigneten Material gebildet werden, um Problemen vorzubeugen, die auftreten, wenn Kupfer mit bestimmten Arten von Substratmaterialien verbunden wird. Zum Aufbringen dieser Schicht auf die Dendritschicht können irgendeine bekannte geeignete Vorrichtung und ein bekanntes Verfahren verwendet werden.

Zur Veranschaulichung der Erfindung sollen die nachstehenden Beispiele dienen:

1

Beispiel I

5 Es wurde eine Elektrolytbadlösung mit 20 g/l Kupfer in
der Form von Kupfersulfat und 45 g/l Schwefelsäure vor-
bereitet. Als Kathode wurde eine auf 2 Unzen/Fuß² geschmiedete bzw. be-
arbeitete C11000-Kupferfolie verwendet. Die elektro-
lytische Zelle besaß eine Plantinanode, die etwa 1 Zoll
10 (2,54 cm) von der Kathode entfernt war. Ein pulsieren-
der Strom mit Rechteckwellenform, wie er in Fig. 2
dargestellt ist, wurde mit einer Frequenz von 1020 Hz
in die Zelle eingespeist. Der pulsierende Strom besaß
einen kathodischen Abschnitt mit einer ersten Strom-
15 dichte von 200 mA/cm² für eine erste Zeitdauer von
4,9 x 10⁻⁴ Sek. und eine zweite Stromdichte von 25 mA/cm²
für eine zweite Zeitdauer, die genauso lang war wie die
erste Zeitdauer. Die Niederschlagszeit betrug 20 Sek.
Nach der Behandlung wurde die Kupferfolie aus der Zelle
20 herausgenommen und gespült.

Dann wurde die Folie unter Wärmezufuhr und Druck auf
mit Epoxyharz imprägniertes FIBERGLAS auflaminiert,
wobei von üblichen Verfahrensschritten Gebrauch gemacht
25 wurde, um eine standardisierte steife FR-4-Schaltungs-
platte zu bilden. Die Abschälfestigkeit dieser lami-
nierten Platte wurde nach dem Standardtestverfahren
2.4.8 des Institute for Interconnecting and Packaging
Electronic Circuits gemessen und ergab sich zu 12 bis
30 13 lb./in.

Beispiel II

35 Es wurden die oben anhand des Beispiels I angegebenen
Behandlungsschritte durchgeführt, wobei jedoch der
pulsierende Strom eine Frequenz von 4 Hz besaß. Es

1

ergaben sich Werte für die Abschälfestigkeit von 8 bis 10 lb./in.

5

Beispiel III

10

Es wurden die in Beispiel I angegebenen Behandlungsschritte durchgeführt, wobei eine Niederschlagungszeit von 10 Sek. bei Frequenzen von 1020 und 4 Hz gewählt wurden. Es ergaben sich Abschälfestigkeiten von 8 bzw. von 6 lb./in.

15

Beispiel IV

20

Die im Beispiel I verwendete Rechteckwellenform wurde durch Dreieckform bzw. durch Sinusform ersetzt, wie sie in den Fig. 3 bzw. 4 dargestellt ist. Die restlichen Verfahrensschritte waren identisch wie beim Beispiel I. Bei diesen Wellenformen war die Abschälfestigkeit im allgemeinen geringer als in den Beispielen I und II.

25

Somit liefern sämtliche oben angegebenen Beispiele eine Kupferfolie, die, wenn sie beispielsweise für gedruckte Schaltungen auflaminiert wird, eine gute Abschälfestigkeit besitzt. Eine Dendrutschicht verbessert die Haftfähigkeit der Folie an einem Substrat. Diese

30

Dendrutschicht wird auf die Kupferfolie aufgebracht, indem von einem einzigen Schritt umfassenden Galvanisierverfahren Gebrauch gemacht wird, welches vorzugsweise mit einem ununterbrochenen, mehrere Zyklen aufweisenden, pulsierenden Strom durchgeführt wird, dessen Wellenform durch regelmäßig wiederkehrende Impulse gekennzeichnet ist, und der nur in eine Richtung fließt. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die

35

1

Bildung der Dendrite und das Verbinden der Dendrite mit der Folienoberfläche zu praktisch der gleichen Zeit. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Anwendung von Stromdichten, die geringer sind als die üblicherweise im Stand der Technik anzutreffenden Stromdichten.

10

Beispiel V

Um die kritische Beziehung zwischen Stromfrequenz und dem Pulvertransferverhalten einer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Kupferfolie zu demonstrieren, wurden mehrere behandelte Kupferfolienproben wie folgt vorbereitet: Es wurde eine Elektrolytbadlösung mit 20 g/l Kupfer in Form von Kupfersulfat und 45 g/l Schwefelsäure vorbereitet. Als Kathoden wurden Abschnitte einer auf 2 Unzen/Fuß² gearbeiteten C11000-Kupferfolie verwendet. Die elektrolytische Zelle besaß eine Platinanode, die von der Kathode 1 Zoll (2,54 cm) beabstandet war. In die Zelle wurde ein pulsierender Strom eingespeist, dessen Verlauf der in Fig. 2 gezeigten Wellenform entsprach. Der pulsierende Strom besaß eine erste Stromdichte von 200 mA/cm² und eine zweite Stromdichte von 25 mA/cm². Der Zeitraum für die erste und der Zeitraum für die zweite Stromdichte waren gleich. Der Strom wurde mit einer Frequenz von 0,25; 1; 4; 16; 64; 256 und 1024 Hz innerhalb einer Niederschlagszeit von 15 Sek. eingespeist. Nach jeder Behandlung wurde der Kupferstreifen aus der Zelle entfernt, mit Wasser gespült, getrocknet und gewogen. Auf jeden behandelten Kupferfolienstreifen wurde ein unter der Handelsbezeichnung "SCOTCH Magic Transparent Tape" vertriebenes Band aufgepreßt und dann von Hand abgezogen (abgeschält). Durch Inaugenscheinnahme jedes Bandes

1

5 wurde untersucht, ob ein Transfer von Metall stattge-
funden hatte. Danach wurde jeder behandelte Kupferfoli-
enstreifen gewogen. War die Gewichtsänderung negativ,
so bedeutete dies, daß ein Teil der Dentritstruktur von der
Folie abgezogen worden war. War die Gewichtsänderung
positiv, so bedeutete dies, daß Klebstoff von dem Band
abgezogen worden war.

10

Die Ergebnisse dieses Tests sind in Fig. 6 anschaulich
dargestellt, wobei die Gewichtsänderung über der Strom-
frequenz aufgetragen ist. Aus dieser Darstellung er-
sieht man, daß bei Frequenzen im Bereich von 4 Hz bis
15 1024 Hz gute Ergebnisse erzielt wurden, und daß in dem
kritischen Bereich zwischen 12 Hz und 300 Hz überra-
schend hervorragende Ergebnisse erzielt wurden.

20 Bevor die Folie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren
behandelt wird, kann sie durch irgendeine bekannte
Vorbehandlung gereinigt werden. Die Folie kann bei-
spielsweise einer elektrolytischen Reinigungsbehandlung
unterzogen werden, d.h. einem kathodischen oder anodi-
schen Reinigungsvorgang, und/oder die Folie kann in eine
25 Schwefelsäurebeizlösung eingetaucht werden.

Die Erfindung wurde oben anhand der Bildung von Kupfer-
Dendriten auf einer Kupferfolie oder einem Kupfer-
flachstück erläutert. Die Erfindung kann jedoch auch bei
30 anderen Metallen Anwendung finden, beispielsweise bei
Nickel, Zink oder Chrom.

Während die Temperatur der Badlösung 16 vorzugsweise
entweder auf etwa Zimmertemperatur oder auf gering-
fügig erhöhter Temperatur gehalten wird, arbeitet das
35 erfindungsgemäße Verfahren auch dann, wenn die Tempera-
tur der Badlösung 16 in der Nähe der Gefriertemperatur

1

liegt, beispielsweise bei etwa -80°C . Das Verfahren
wird typischerweise mit einer Badlösung durchgeführt,
5 deren Temperatur im Bereich von etwa 15°C bis etwa 50°C
liegt.

10

Während bei den oben beschriebenen Wellenformen ein
kathodischer Abschnitt vorgesehen ist, bei dem die
erste Zeitdauer einer ersten Stromdichte und die zweite
Zeitdauer einer zweiten Stromdichte gleich groß sind,
können auch Wellenformen herangezogen werden, bei denen
die eine Zeitdauer größer ist als die andere.

15

Während vorzugsweise ein ununterbrochener, mehrere
Zyklen aufweisender pulsierender Strom, der nur in eine
Richtung fließt, verwendet wird, so können auch andere
Ströme eingesetzt werden, entweder ein unterbrochener
Strom oder ein periodisch seine Richtung ändernder
20 Strom.

25

Wenngleich die Erfindung anhand einer speziellen
Kupfersulfat-Schwefelsäure-Elektrolytbadlösung erläutert
wurde, läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren jedoch
auch bei anderen Arten von Elektrolytbadlösungen reali-
sieren.

30

Während die Erfindung anhand spezieller Beispiele er-
läutert wurde, kann man die gewünschte Oberflächenbe-
handlung in einem weiten Kombinationsbereich von pul-
sierenden Stromdichten, Frequenzen und Wellenformen
durchführen, so daß die Erfindung nicht auf die hier
beschriebenen Beispiele beschränkt ist.

35

Die Erfindung schafft also eine elektrochemische Be-
handlung von Kupfer zur Verbesserung seiner Bindungs-
stärke, so daß die oben angegebenen Vorteile und Ziele bzw.
die Aufgabe der Erfindung vollständig erreicht bzw. gelöst werden.

3307748

Nummer:

3307748

Int. Cl. 3:

C25D 7/06

Anmeldetag:

4. März 1983

Offenlegungstag:

15. September 1983

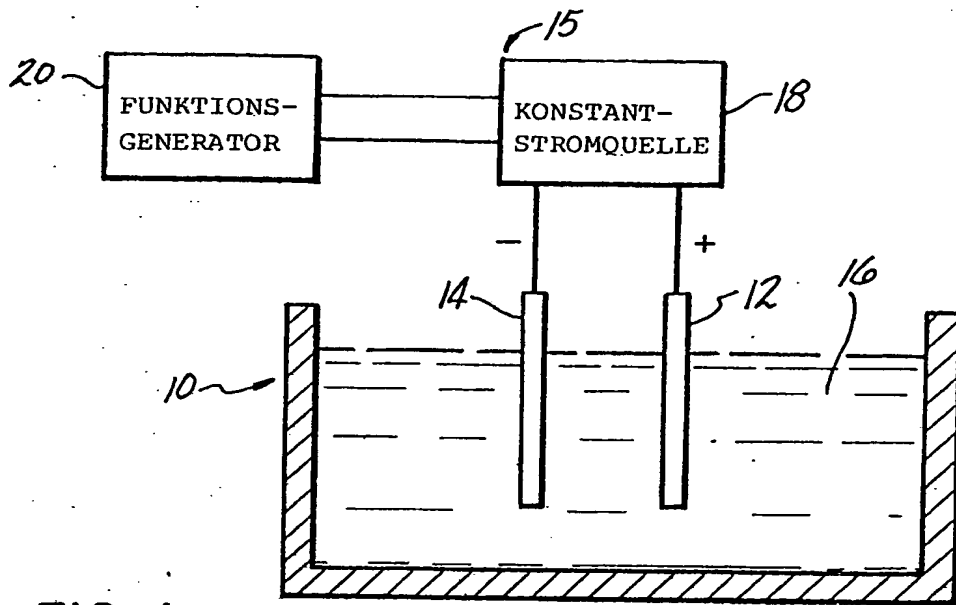


FIG. 1

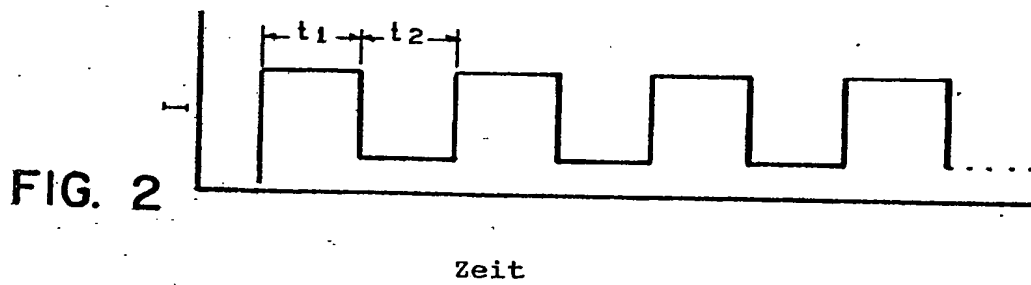


FIG. 2

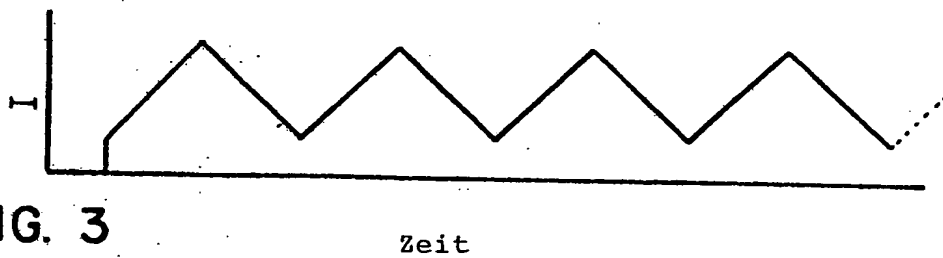
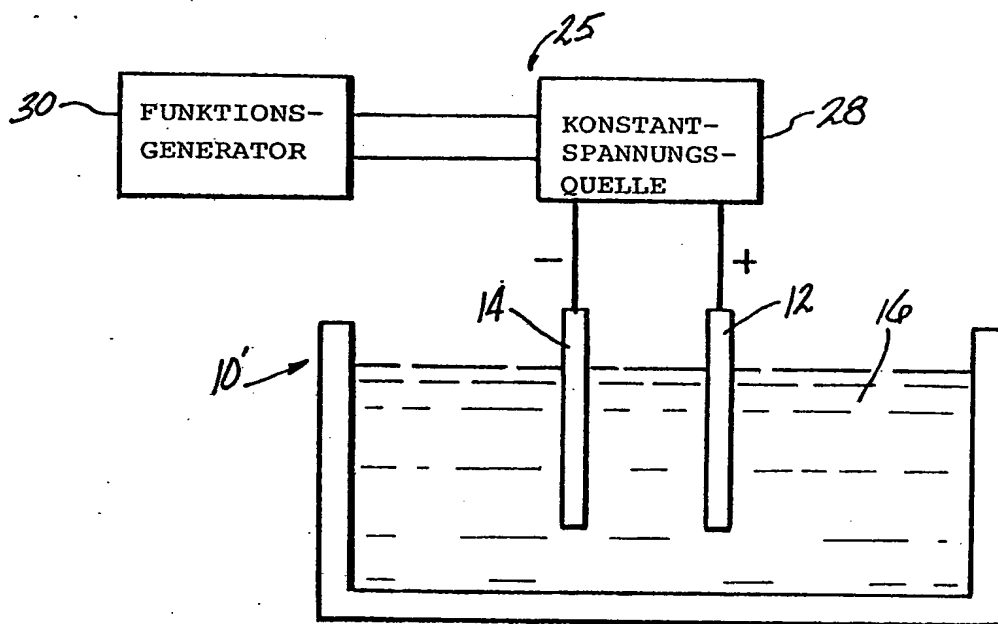
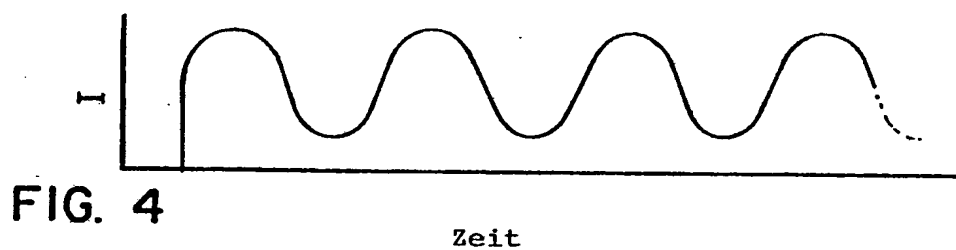
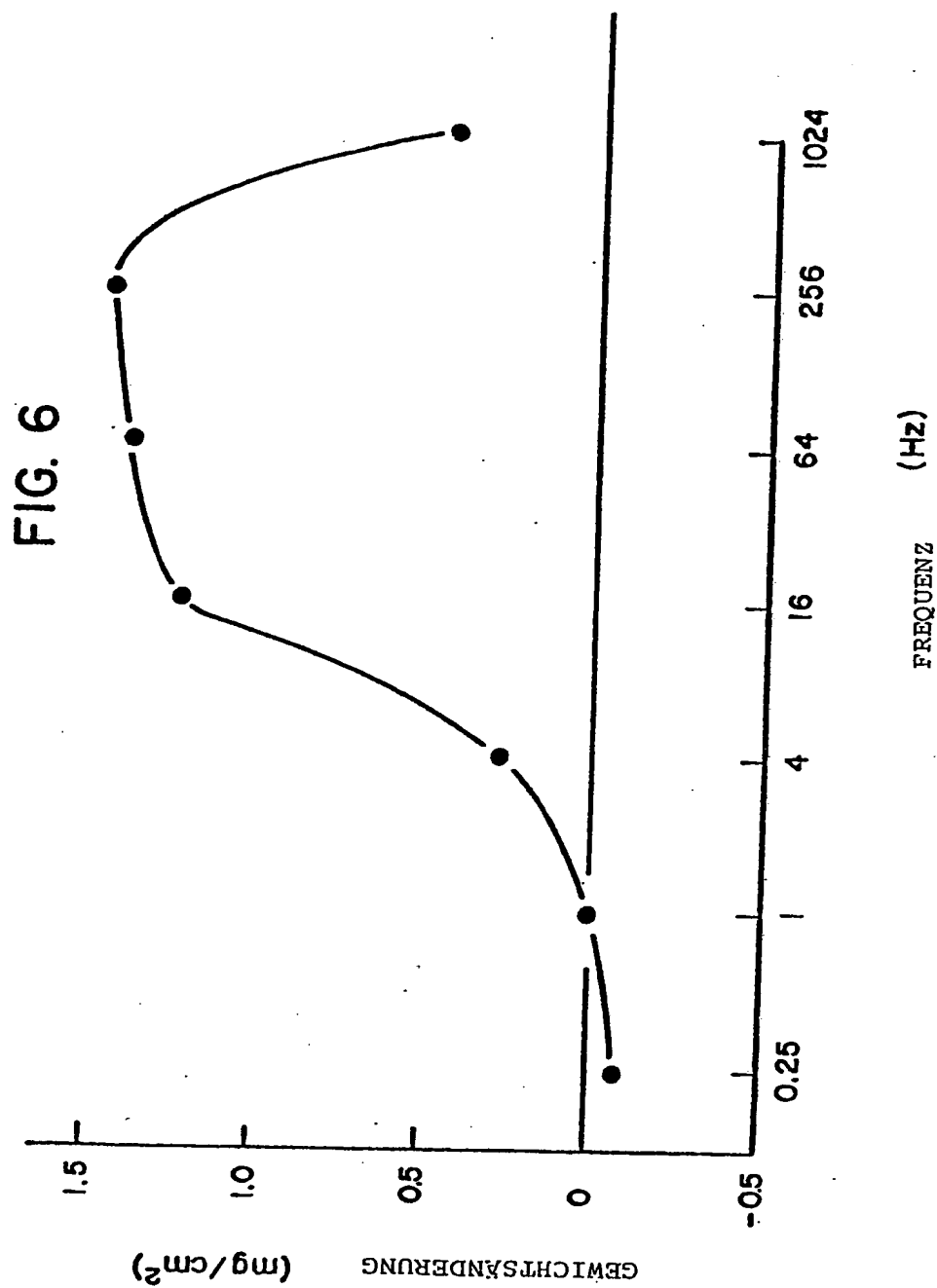


FIG. 3

-31-





0.0040

DELPHION

Log On | [Work File](#) | [Saved Searches](#)

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent Help

No active trail
[SelectOR](#) [Stop Tracking](#)

The Delphion Integrated View

Get Now: <input checked="" type="checkbox"/> PDF More choices...	Tools: Add to Work File: <input type="checkbox"/> Create new Work File <input type="checkbox"/> Add
View: Expand Details INPADOC Jump to: <input type="text"/> Top <input type="text"/> Go to: Derwent <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> Email this to a friend	

Title: **DE3307748C2: Verfahren zum Behandeln einer Metallfolie zwecks Verbesserung ihres Haftvermoegens**

Derwent Title: Pulsed current electrolytic treatment of metal foil - to improve foil adhesion to substrates, esp. in printed circuit board [\[Derwent Record\]](#)

Country: DE Germany

Kind: C2 Patent Specification (Second Publ.) [i](#) (See also: [DE3307748A1](#))

Inventor: Polan, Ned W.; Madison, CT, United States of America
Chao, Chung-Yao; Hamden, CT, United States of America

Assignee: Olin Corp., East Alton, Ill., US
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

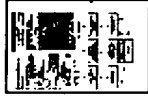
Published / Filed: 1990-08-23 / 1983-03-04

Application Number: DE1983003307748

IPC Code: C25D 7/06; C25D 5/18; C25D 3/38; B32B 15/08;

Priority Number: 1982-03-05 US1982000355053
1983-01-24 US1983000460630

Abstract: [From equivalent [DE3307748A1](#)] Ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Behandeln einer Metallfolie (14), um diese besser geeignet zu machen fuer die Verbindung mit einem Substrat, sind gekennzeichnet durch das Eintauchen der Metallfolie (14) in eine elektrolytische Zelle (10), die eine Kupfer enthaltende Elektrolytbadloesung (16) enthaelt, und durch das Einspeisen eines Stroms mit regelmaessig wiederkehrenden Impulsen, wobei der Strom vorzugsweise nur in eine Richtung in die Zelle fliesst. Der Strom bewirkt, dass sich auf wenigstens einer Flaeche der



High Resolution

Metallfolie (14) bei einer ersten Stromdichte eine Dendritschicht aus Kupfer bildet, waehrend die Schicht bei einer zweiten Stromdichte mit der Folie verbunden wird. Das Verfahren und die Vorrichtung eignen sich besonders gut fuer die Behandlung von Kupferfolien.

⚡ Attorney, Agent or Firm: Klunker, H., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat., Schmitt-Nilson, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Hirsch, P., Dipl.-Ing., Pat.-Anwaelte ; , Muenchen 8000











Show legal status actions Get Now: Family Legal Status Report

⚡ INPADOC Legal Status:

⚡ Related Applications:

Application Number	Filed Patent	Pub. Date	Title
		1983-09-15	Verfahren zum Behandeln einer Metallfolie zwecks Verbesserung ihres Haftvermoegens

⚡ Family:

PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
	<u>US4515671</u>	1985-05-07	1984-01-30	Electrochemical treatment of copper for improving its bond strength
	<u>US4468293</u>	1984-08-28	1983-01-24	Electrochemical treatment of copper for improving its bond strength
	<u>SG0044487A</u>	1987-07-17	1987-05-11	ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF METAL SHEET OR FOIL FOR IMPROVING ITS BOND STRENGTH
	<u>NL8300807A</u>	1983-10-03	1983-03-04	WERKWIJZE EN INRICHTING VOOR EEN ELEKTROCHEMISCHE BEHANDELING VAN KOPER TER VERBETERING VAN ZIJN HECHTSTERKTE.
	<u>NL0187643C</u>	1991-12-02	1983-03-04	WERKWIJZE VOOR HET DOOR MIDDEL VAN ELEKTROLYSE VORMEN VAN EEN DE HECHTING AAN EEN SUBSTRAAT VERBETERENDE BEKLEDINGSLAAG OP EEN KOPERFOLIE.
	<u>NL0187643B</u>	1991-07-01	1983-03-04	WERKWIJZE VOOR HET DOOR MIDDEL VAN ELEKTROLYSE VORMEN VAN EEN DE HECHTING AAN EEN SUBSTRAAT VERBETERENDE BEKLEDINGSLAAG OP EEN KOPERFOLIE.
	<u>MY0071587A</u>	1987-12-31	1987-12-31	ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF METAL SHEET OR FOIL FOR IMPROVING ITS BOND STRENGTH
	<u>JP58164797A2</u>	1983-09-29	1983-03-04	KETSUGOZUYOSAOKAIRYOSURUDONODENKIKAGAKUTEKISHORI
	<u>JP01011118B4</u>	1989-02-23	1983-03-04	KETSUGOTSUYOSAOKAIRYOSURUDONODENKIKAGAKUTEKISHORI
	<u>IT8347852A0</u>	1983-03-04	1983-03-04	PROCEDIMENTO ED APPARECCHIO PER IL TRATTAMENTO DI LAMINE O FOGLI DI RAME PER MIGLIORARNE LA CAPACITA' ADESIVA A SUBSTRATI RESINOSI